

Bogens auf die östlichen Partien der böhmischen Masse so ähnlich eingewirkt haben, wie etwa ein breiter Eisbrecher auf den Rand einer ursprünglich einheitlichen Eisdecke, die er in Schollen zergliedert, von denen dann die eine oder die andere unter irgendwelche benachbarte mehr oder weniger geschoben wird. Infolge des Druckes, der von den alpino-karpathischen Falten schon lange vor dem Tertiär — noch vor dem Perm (Evolution des Systems) — ausgehend gedacht wird, kann es also lokal auch zu kleinen Überschiebungen gekommen sein; ähnlich wie ein Fuß am Rand eines Teppichs eventuell unter diesen geraten kann, ohne daß der Teppich über den Fuß oder gar über den ganzen Organismus, zu dem der Fuß gehört, geschoben worden wäre. Die vorn angedeutete Bildungsmöglichkeit der Neustadtler Sigmoide wird davon nicht tangiert.

Dr. Oskar Hackl. Chemischer Beitrag zur Frage der Bildung natürlicher Schwefelwässer und Sauerlinge.

Gelegentlich der Vorarbeiten zur Herausgabe des neuen „Österreichischen Bäderbuches“ von Herrn kaiserl. Rat Dr. Diem, dessen geologischen Teil Herr Dr. R. Schubert bearbeitet, ergab sich eine Reihe von Fragen, welche mir vorgelegt wurden, da deren Beantwortung dem Geologen große Schwierigkeiten bereitet, wenn er nicht auch gründliche chemische Kenntnisse hat.

Es handelt sich u. a. darum, ob die Entstehung von Schwefelwässern vom chemischen Standpunkt auf Veränderungen von Gips und Pyrit zurückgeführt werden könne, eine Möglichkeit, die von manchen Geologen geleugnet wird, ferner um die Entstehung der Kohlensäure; ich muß jedoch bezüglich der ersten Frage gleich bemerken, daß die chemischen Tatsachen der Annahme einer solchen Entstehung nicht nur nicht widerstreiten, sondern direkt auf dieselbe hinführen, da solche Umwandlungen schon öfter von zuverlässigen Chemikern festgestellt wurden und auch in der Technik eine Rolle spielen, also zu den erwiesenen Tatsachen gehören. Ob aber die zu diesen Vorgängen notwendigen Bedingungen in den speziellen Fällen, um die es sich handelt, auch bei Prozessen im Erdinnern mit Berechtigung angenommen werden können, so daß keine allgemein dagegen sprechende geologische Tatsache vorliegen dürfte, ist eine Frage, welche der Chemiker nicht beantworten kann und deshalb wieder dem Geologen zu überlassen ist; so daß, obwohl die folgenden Ausführungen größtenteils einfach Anführungen von Tatsachen sind, es sich bei deren Übertragung auf geologisches Gebiet wegen der Unmöglichkeit direkter Beobachtung und Untersuchung von Reaktionen im Erdinnern immer nur um Hypothesen von mehr oder weniger wahrscheinlicher Richtigkeit handeln kann.

Es ist schon öfter beobachtet worden (von Kastner, Döbereiner, Henry, Bischof, Bastick u. a., siehe hierüber zum Beispiel Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie, 6. Aufl., 1. Bd., 2. Abteil., pag. 211—212), daß Gipslösungen, Gips oder Alkalisulfat enthaltende natürliche und auch künstlich zusammengesetzte Wässer, welche auch organische Substanzen enthalten, schon

in der Kälte nach längerer Zeit (Wochen bis Jahre) Schwefelwasserstoff entwickeln, vielleicht durch Einwirkung der bei der Oxydation der organischen Substanz entstandenen Kohlensäure auf durch Reduktion gebildetes Sulfid; jedoch ist bei diesen Vorgängen nicht über allen Zweifel sichergestellt, daß der Schwefelwasserstoff nicht durch Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanz entstand.

Organische Substanzen (besonders Kohle) reduzieren in der Hitze schwefelsaure Alkalien und Erdalkalien zu Schwefelmetallen, welche in Wasser löslich sind, wie zum Beispiel Schwefelnatrium, oder durch Auslaugung mit Wasser infolge hydrolytischer Dissoziation in lösliches Hydrosulfid, eventuell auch Hydroxyd und Schwefelwasserstoff verwandelt werden (dies ist besonders bei durch solche Reduktion aus Gips entstandenem Schwefelkalzium der Fall), aus welchem Sulfid oder Hydrosulfid (beziehungsweise dessen Lösung) durch Kohlensäure oder kohlensäurehaltiges Wasser Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird; hierbei brauche ich bloß auf die technische Chlorbaryum- und Barytsalze-Erzeugung aus Schwerspat, die Schwefelnatrium-Erzeugung und den Leblanc-Sodaprozeß zu verweisen, welche Verfahren auf der trockenen Reduktion von Baryum-, respektive Natriumsulfat durch Kohle in der Hitze beruhen und auf eine Sulfidbildung hinauslaufen. Es handelt sich hier ja überhaupt nur darum, die tatsächlichen Entstehungsarten von löslichen Metallsulfiden oder Hydrosulfiden oder solchen unlöslichen Schwefelverbindungen zu zeigen, welche durch kohlensäurehaltige Wässer unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt werden, denn wenn auch nicht direkt Schwefelwasserstoff gebildet wird, so genügt die Entstehung obiger Sulfide, da ja aus diesen durch Säuren (Kohlensäure und kohlensäurehaltige Wässer) Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Vorher seien einige tatsächliche Bildungsarten von Schwefelwasserstoff erwähnt, welche hier in Betracht kämen:

1. Aus naszierendem Wasserstoff und Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Aus Stangenschwefel, besonders feuchtem und auch gefälltem Schwefel beim Erhitzen. Wenn Schwefeldampf und Wasserdampf über glühende poröse Substanzen streichen (zum Beispiel über Bimsstein oder Kieselsäure; wahrscheinlich können auch die Gesteine diese Kontaktwirkung ausüben, doch wurden hierüber meines Wissens noch keine Untersuchungen ausgeführt).

Aus schmelzendem Schwefel und Wasserdampf. Beim Erhitzen von Schwefel und Wasser unter Druck, aber auch schon bei gewöhnlichem Druck. Meine eigenen Versuche zeigten, daß, wenn man reines, destilliertes Wasser hierzu verwendet, bei gewöhnlichem Druck kein Schwefelwasserstoff entsteht, wohl aber bei Anwendung von schwefelwasserstofffreiem Wasserleitungswasser; es ist deshalb anzunehmen, daß es sich hierbei nicht um eine direkte Reaktion zwischen H_2O und S handelt, sondern entweder um eine Reduktion von Sulfaten oder um eine Kontaktwirkung, welche durch bestimmte Salze ausgeübt wird. (Die umgekehrte Reaktion tritt, allerdings unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, bei der Abscheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoffwasser ein.) Beim Einleiten von Schwefeldampf in

Wasser; wird hierbei mit reinem Schwefel und reinem Wasser gearbeitet, so entsteht kein Schwefelwasserstoff.

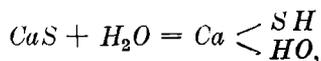
3. Beim Kochen von Schwefel mit Schwefelalkalien und Wasser.

4. Aus vielen Schwefelmetallen durch verdünnte Säuren.

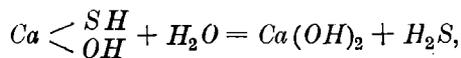
5. Beim Faulen oder Erhitzen schwefelhaltiger organischer Substanzen allein oder mit Schwefel.

6. Aus Wasserdampf und vielen glühenden Schwefelmetallen.

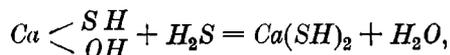
Als Spezialfall von 4. sei die Einwirkung von feuchtem Kohlen- säuregas auf durch trockene Reduktion entstandenes Schwefelbaryum in mäßiger Hitze erwähnt, wobei kohlen- saures Baryum und Schwefel- wasserstoff entsteht, welche Umsetzung auch in Lösung erfolgt und beim Schwefelkalzium, respektive gelöstem Kalziumhydro- sulfid ähnlich vor sich geht; darauf beruhen ja mehrere Verfahren zur technischen Herstellung von Ätzbaryt, weil Baryumkarbonat beim Glühen im Dampfstrom die Kohlensäure abgibt. Auch die Zersetzung der Soda- rückstände (welche 40–60% Kalziumsulfid enthalten) beim Liegen auf der Halde geht nach ähnlichen Reaktionen vor sich:



Kalziumsulfhydrat, welches weiter zersetzt wird:



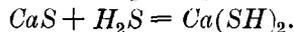
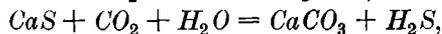
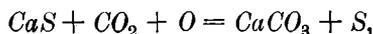
welcher Schwefelwasserstoff nach folgender Reaktion mit Kalzium- sulfhydrat Kalziumhydro- sulfid bildet:



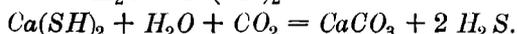
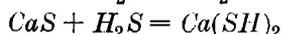
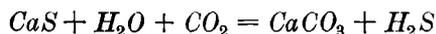
welches unter Schwefelwasserstoffentwicklung weiter umgewandelt wird:



also zu Kalziumhydroxyd, welches durch Kohlensäureaufnahme in Kar- bonat übergeht und das Schwefelkalzium auch durch Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff, respektive Wasser oder von Schwefel- wasserstoff allein nach folgenden Reaktionen Schwefel, Schwefelwasser- stoff oder Kalziumhydro- sulfid bilden kann:



Es sei auch auf die Aufarbeitung der Sodarückstände zwecks Wiedergewinnung des in ihnen vorhandenen Schwefels nach der Me- thode von Chance hingewiesen, welcher Prozeß in folgenden Phasen verläuft:



Dies würde auch erklären, warum die Schwefelquellen oft viel Kalk enthalten: bei der Schwefelwasserstoffbildung nach obiger Reaktion entsteht kohlen-saurer Kalk, der durch kohlen-säurehaltiges Wasser als Hydrokarbonat gelöst wird ($CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca[HCO_3]_2$).

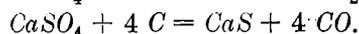
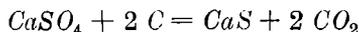
Da die Herleitung der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelmetallen zur Frage der Entstehung dieser letzteren führt, so seien nun deren hier in Betracht kommende Bildungsarten angeführt:

1. Durch Erhitzen der Metalle mit Schwefel; Glühen von Metall-oxyden mit Schwefel.

2. Erhitzen vieler Metalle, Metalloxyde und Metallsalze mit Schwefel und Wasser unter Druck.

3. Aus schwefelsauren Salzen durch Wasserstoff oder organische Substanzen (besonders Kohle) in der Glühhitze.

Besonders der letzte Fall ist hier hauptsächlich in Erwägung zu ziehen, da die hierzu nötigen Bedingungen sehr leicht im Erd-innern vorhanden sein können, speziell der Gips zur Reduktion keiner sehr hohen Temperatur bedarf, und auf diese Art lösliche, respektive unlösliche Schwefelverbindungen entstehen, welche durch Wasser und Kohlensäure die oben angeführten Umänderungen erleiden. Die Entstehung der hiebei mitwirkenden Kohlensäure kann aus eben diesem Reduktionsprozeß abgeleitet werden, da der Kohlenstoff der organischen Substanz, falls diese nicht im entsprechenden Überschuß ist, durch den Sauerstoff des Sulfats zu Kohlensäure oxydiert wird, bei Überschuß jedoch ganz oder teilweise zu Kohlenmonoxyd, gemäß den Gleichungen:



Schwefelsaurer Kalk wird auch durch Schwefel bei 450° unter Bildung von schwefliger Säure zu Sulfid reduziert, ebenso kohlen-saurer Kalk unter Bildung von Kohlensäure; nun sind aber die Gips-vorkommnisse oft von Schwefel begleitet, aus welcher Tatsache sich zwanglos eine Schwefelkalzium- und weiters Schwefelwasserstoffbildung ergibt; der hierbei vorhandene Schwefel kann aus Schwefelwasserstoff (eventuell solchen enthaltende Wasser), aus Schwefelkalzium direkt ($CaS + CO_2 + O = CaCO_3 + S$) oder aus Pyrit entstanden sein und durch heißes Wasser langsam ohne vorherige Gipsreduktion teilweise in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden. Da übrigens Kalzium-sulfat bei höherer Temperatur auch etwas Schwefelsäure abgibt, so könnte auch dieser Vorgang als Ursache der Zersetzung sulfidhaltiger Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff angenommen werden. Schwefelkalzium entsteht auch beim Glühen von Kalziumsulfat mit Eisen, auch beim Glühen von Gips im Kohlenmonoxydstrom oder feuchtem Wasserstoff, oder Wasserdampf, der vorher über glühende Kohlen strich. Es gibt beim Glühen in Wasserdampf Ätzkalk und Schwefelwasserstoff; mit großen Mengen heißen Wassers ausgelaugt, gibt es Kalziumsulfhydratlösung und Kalziumhydroxyd (welches durch Kohlensäure in Karbonat oder Hydrokarbonat überführt wird) wobei sich fortwährend Schwefelwasserstoff entwickelt; durch sehr viel Wasser wird Schwefelkalzium allmählich völlig zu Hydroxyd und

Schwefelwasserstoff zersetzt. Kohlensäurehaltige Wässer zersetzen dann auch das Sulphydrat unter Schwefelwasserstoffbildung. Die hierbei wirkende Kohlensäure kann, wie schon erwähnt, aus dem angenommenen Reduktionsvorgang hergeleitet werden und ist ja auch in Schwefelwässern nachgewiesen.

Was die Entstehungsmöglichkeit von Schwefelwasserstoff aus Pyrit betrifft, so ist vor allem die Tatsache anzuführen, daß Pyrit in der Hitze einen Teil Schwefel abgibt, welcher durch heißes Wasser, besonders unter Druck in Schwefelwasserstoff überführt wird. Ersteres Verhalten wurde schon mehrfach zur technischen Schwefelgewinnung benützt, aber wieder aufgegeben, weil nicht die Hälfte des Schwefels gewonnen wird, da bei dieser Spaltung nicht Einfachschwefeleisen entsteht, sondern ein dem Magnetkies ähnliches Produkt von der beiläufigen Zusammensetzung Fe_6S_7 und in den Schwefel Arsen aus dem Pyrit mit übergeht. Daß der hierbei entstehende Rückstand nicht Einfach-Schwefeleisen ist, geht auch daraus hervor, daß durch Säure nur ein Teil des in ihm enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff frei wird. Da überdies auch andere Schwefelmetalle, zum Beispiel Bleiglanz, beim Erhitzen einen Teil ihres Schwefels abgeben, so wäre vielleicht auch hierauf Rücksicht zu nehmen.

Bezüglich der Frage der Entstehung der Kohlensäure kommen vom chemischen Standpunkt hauptsächlich folgende Bildungsarten in Betracht:

1. Beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in Luft¹⁾ oder Sauerstoff; auch bei der Fäulnis organischer Substanzen.

2. Aus kohlenstoffhaltigen Körpern und sauerstoffabgebenden Substanzen bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, zum Beispiel beim Glühen von Kohle im Wasserdampf, Erhitzen von Kohle mit Metalloxyden, salpetersauren Salzen, Braunstein, schwefelsauren Salzen (Gips, Schwerspat) etc.

3. Aus kohlensauren Salzen durch Säuren¹⁾; u. a. ist eine Entstehungsmöglichkeit freier Säure die Verwitterung von Pyrit, Bildung von Ferrisulfat, welches beim Erhitzen Schwefelsäure abgibt. Durch Silikate wird beim Zusammenschmelzen mit manchen Karbonaten (Soda, Pottasche, Bleikarbonat) aus diesen Kohlensäure frei.

4. Durch Glühen der Karbonate¹⁾ (mit Ausnahme der kohlensauren fixen Alkalien), zum Beispiel kohlensaurer Kalk, Magnesit, Mangankarbonat. Viel leichter als beim Glühen für sich allein geben beim Erhitzen im Wasserdampf die Kohlensäure ab: Kalzium-, Strontium-, Baryumkarbonat und Dolomit.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die Annahme vulkanischer Entstehung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff den genetischen Möglichkeiten und Annahmen, welche aus den in dieser Arbeit gemachten Angaben abgezogen werden, nur scheinbar widerstreitet, da auch eine Gasexhalation nur eine Folge von chemischen Reaktionen

¹⁾ Dieses Verfahren wird auch technisch zur Kohlensäuregewinnung angewendet.

sein kann, auch im Vulkan Kohlensäure und Schwefelwasserstoff einmal als Reaktionsprodukte nach chemischen Prinzipien, Möglichkeiten und Tatsachen entstanden sein müssen. Die Annahme vulkanischer Entstehung ist also kein Lösungsversuch des genetischen Problems, respektive darf nicht als solcher gemeint und aufgefaßt werden, da sie gar nicht die Frage nach der Bildungsart, sondern nur die nach dem Ort der Entstehung und dem Weg, welchen die betreffenden Substanzen zurückgelegt haben, zu beantworten sucht.

Die angeführten Tatsachen dürften wohl vielen Chemikern bekannt sein, wurden aber im Hinblick auf die mir vorgelegte Frage deshalb zusammengestellt, um dem Geologen Verhältnisse vor Augen zu führen, welche geeignet erscheinen, weit eher zur Lösung mancher Probleme beizutragen als Hypothesen, welche oft genug nur wieder aus anderen Hypothesen abgeleitet sind.

Literaturnotizen.

A. Liebus. Die Foraminiferenfauna der mittlereocänen Mergel von Norddalmatien. (Sitzungsber. Ak. Wiss. Wien 1911, CXX, pag. 865—956, 3 Tafeln.)

Während bisher die Kleinforaminiferenfauna der mittlereocänen Mergel Dalmatiens nur von einigen wenigen Örtlichkeiten näher untersucht war, hat sich Verfasser der mühsamen Arbeit unterzogen, 35 vom Ref. gelegentlich dessen geologischer Kartierung in Norddalmatien gesammelte Mergelproben genau durchzuarbeiten. Die vorliegende Arbeit enthält den ausführlichen Bericht darüber, dem vom Verfasser sehr gut gezeichnete Abbildungen beigegeben sind, außerdem ein der Übersichtlichkeit halber sehr dankenswertes Kärtchen von Norddalmatien mit den eingetragenen Fundpunkten.

Die Lokalitäten, die auch kurz geologisch charakterisiert sind, umfassen: 4 Proben von Ljubač, je eine von Grgurica, Smoković, Viduk, Vrhe, Prkos, Korlat, Gorica, 7 von Benkovac, je zwei von der Ruine Kapelica und von Ostrovica, je eine von Kručine, Miranje, Miranjska jaruga, Quelle Bielobrieg, Kolarine, Crkvina, Quelle Točak, Svi sveti, Velim, Grabovci, Mrdakovica, Scardona und Velištak, also das ganze Eocängebiet Norddalmatiens von der Kerka an.

Außer Nummuliten und Orbitoiden, die nur in 5 Proben von Benkovac gefunden wurden, konnte Verf. nicht weniger als 230 Arten von Foraminiferen nachweisen, während bisher aus diesen Schichten nicht viel mehr als der vierte Teil dieser Zahl bekannt war.

Unter den gefundenen Formen ist vor allem der große Prozentsatz von kieseligen benthonischen Formen bemerkenswert, der sich weniger in der Artenzahl als in der Individuenzahl kundgibt. In manchen Proben sind Planktonformen zahlreich, zum Beispiel in der Probe von Velištak derart, daß die Globigerinen (und zwar *G. bulloides*), abgesehen von den nur in wenigen Exemplaren auftretenden Formen, den Hauptbestandteil des Schlammrückstandes bilden. Die übrigen Formen sind zumeist Tiefenformen, Küstenformen (Miliolideen und Spiroloculinen) treten derart zurück, daß die nur Kleinforaminiferen enthaltenden mittlereocänen Mergel Dalmatiens ausgesprochene Tiefenabsätze darstellen.

Beachtenswert ist das Vorkommen von wohl zweifellos rezenten Foraminiferen in einigen Proben, von denen diejenigen in den Proben von „Kapelica“, Crkvina und Scardona infolge ihrer Meeresnähe nicht befremden, die von Korlat und Ostrovica jedoch ihrer relativ weiten Entfernung vom Meere (mindestens 10—14 km) recht auffällig sind und vom Verf. wohl mit Recht durch Windtransport erklärt werden.

Im paläontologischen Teil sind 65 Formen näher besprochen, als neu *Lagena striata* var. *alata* nov., *Cristellaria tricarinella* var. *striata* n., *Bolivina punctata* var. *semistriata* n., *Bifarina Adela* n. sp., *Haplophragmium Andraei* n. sp.